

Verfahren zur Herstellung von Leder und Halbfabrikaten und dafür geeignete Formulierungen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten oder Leder durch Behandlung von Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikaten mit

- (a) mindestens einem Schichtsilikat und
10 (b) mindestens einem Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

- 15 mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B1) oder

mindestens einem Oligomeren (B2) von verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalen-
20 ten C₂-C₁₀-Alken erhältlich ist,

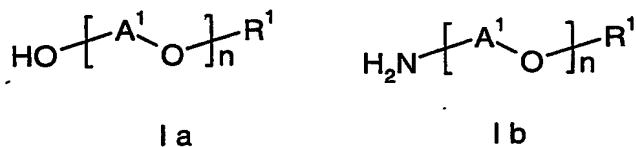
und

- optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer
25 (C) mit mindestens einem Heteroatom,

und Umsetzung mit

mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b

30



und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

- 35 wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkylen
R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,
n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

40

Wie vorstehend definierte Copolymerisate werden im Folgenden auch als Copolymerisat (b) oder als (b) Copolymerisat bezeichnet.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Formulierungen, enthaltend

5

- (a) mindestens ein Schichtsilikat und
- (b) mindestens ein Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

10

mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

15

mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B1) oder mindestens einem Oligomeren (B2) von verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₂-C₁₀-Alken erhältlich ist,

und

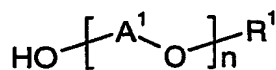
20

optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom,

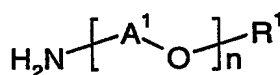
und Umsetzung mit

25

mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

30

und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

35

- A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkylen
- R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

Weiterhin betrifft die vorliegenden Erfindung Halbfabrikate und Leder, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren, ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Formulierungen und die Verwendung von erfindungsgemäßen Halbfabrikaten und erfindungsgemäßen Leder.

5

Seit über 100 Jahren ist die Chromgerbung in der Lederherstellung eine wichtige chemische Behandlung, siehe beispielsweise *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim. Aus ökologischen Gründen wird jedoch nach Alternativen zur Chromgerbung gesucht. Bei der herkömmlichen Chromgerbung werden Chromsalze in einer Menge von 1,5 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Blößengewicht des Leders, oder sogar mehr angeboten. Hiervon wird meist ein erheblicher Teil nicht gebunden und gelangt ins Abwasser. Zwar gelingt es, das Abwasser durch chemische Behandlung mit beispielsweise Kalk und Eisensalzen von beträchtlichen Anteilen Chrom zu befreien, es fallen jedoch Chrom-haltige Schlämme an, die auf Sonderdeponien entsorgt oder aufwändig aufgearbeitet werden müssen.

10

15

20

Außerdem fallen beispielsweise beim Spalten der Häute und beim Egalisieren der Leder Chrom-haltige Lederabfälle an, die etwa 8 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Hautgewicht, ausmachen können und ebenfalls aufwändig entsorgt werden müssen.

25

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, durch beispielsweise Recyclieren der Chromgerbflotten oder Chromrecyclingverfahren die Chrombelastung der Abwässer zu verringern. Diese Verfahren waren aber im Ganzen unbefriedigend und insbesondere nicht in der Lage, das Problem der Chrom-haltigen Lederabfälle zu lösen.

30

35

Bekannt sind des weiteren Verfahren, in denen das Chrom ganz oder teilweise durch organische Gerbmittel ersetzt wurden. Genannt seien der Einsatz der sogenannten Syntane, das sind sulfonierte Kondensationsprodukte von Formaldehyd und Phenol oder sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Genannt sei weiterhin der Einsatz sogenannter vegetabiler Gerbstoffe. Beide Klassen von Gerbmitteln sorgen jedoch für einen erhöhten CSB-Wert der Abwässer und sind aus Umweltgründen ebenfalls nicht unbedenklich. Außerdem hat sich erwiesen, dass die Lichtechtheit der Leder bei der Verwendung von sulfonierten Phenol/Formaldehyd-Kondensationsprodukten oft zu wünschen übrig lässt (*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 270 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim).

40

Weiterhin ist die Gerbung unter Verwendung von Aldehyden, insbesondere Dialdehyden wie beispielsweise Glutardialdehyd, bekannt, siehe beispielsweise H. Herfeld, Bibliothek des Leders, Band III, Seite 191, Umschau Verlag Frankfurt/Main, 1984. Nachteilig ist jedoch, dass bei Verwendung von geringen Mengen an Glutardialdehyd, bei-

spielsweise 0,5 bis 0,9 Gew.-% bezogen auf das Blößengewicht), die Schrumpfungstemperaturen nicht über 70°C hinausgehen und dass sich die erzeugten Halbfabrikate daher nur unzureichend entwässern lassen. Während des Falzens tritt eine Verleimung auf der Fleischseite des Leders auf und beeinflusst die Qualität des Leders nachteilig.

5

Bei größeren Mengen an wähen der Vorgerbung eingesetztem Glutardialdehyd wird beobachtet, dass man im Allgemeinen ausgegerbte Leder erhält und dass eine anschließende variable Verarbeitung, wie es viele Gerbereien wünschen, nicht mehr möglich ist.

10

Es ist bekannt, Glutardialdehyd in partiell oder ganz acetalisierter Form zum Gerben einzusetzen, beispielsweise als Methylacetal (*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 273 ff., 5. Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim). Die beschriebenen gegerbten Halbfabrikate neigen jedoch im Allgemeinen rasch zum Vergilben.

15

Weiterhin wird beobachtet, dass mit Glutaraldehyd vorgegerbte Halbfabrikate und Leder in vielen Fällen schlecht falzbar sind. Die Falzmesser neigen zum Verkleben und müssen gereinigt werden.

20

Es bestand daher die Aufgabe, neue Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten und Leder bereit zu stellen, welche die oben genannten Nachteile vermeiden. Insbesondere bestand die Aufgabe, Gerbmittel bereit zu stellen, welche die oben beschriebenen Nachteile vermeiden.

25

Demgemäß das eingangs definierte Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten oder Leder gefunden.

30

Dabei ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, von Pickelblößen oder Blößen auszugehen und durch die erfindungsgemäße Behandlung zu Halbfabrikaten oder Leder zu gelangen. Auch ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, von Halbfabrikaten auszugehen und durch die erfindungsgemäße Behandlung zu Leder zu gelangen.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man aus von Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikaten von Tierhäuten, beispielsweise Häuten von Rindern, Schweinen, Ziegen, Schafen, Wildtieren wie beispielsweise Hirschen. Dabei ist es für das erfindungsgemäße Verfahren nicht wesentlich, ob die Tiere beispielsweise durch Schlachten getötet wurden oder aber an natürlichen Ursachen verendet sind. Die Tierhäute können nach an sich bekannten Methoden von Hornsubstanzen befreit worden sein, beispielsweise durch Äschern mit Basen wie beispielsweise Kalk und schwefel-

40

haltigen Reagenzien wie beispielsweise NaHS oder Na₂S oder Thioglykolsäure oder 2-Mercaptoethanol oder durch 1,4-Dimercaptobutan-2,3-diol.

5 Weiterhin können die geäscherten Häute (Blößen) nach konventionellen Methoden entkalkt sein, gebeizt sein sowie mechanischen Arbeitsschritten unterworfen worden sein, beispielsweise zur Entfleischung der Häute. Auch können geäscherte Häute bereits gepickelt sein, man spricht dann von Pickelblößen.

10 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man aus von Halbfabrikaten, die bereits einer Vorgerbung oder eine Hauptgerbung mit einem oder mehreren konventionellen Gerbmitteln unterworfen sein können, Halbfabrikate können als wet-blue oder wet-white bezeichnet werden.

15 Erfindungsgemäß behandelt man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate mit

- (a) mindestens einem Schichtsilikat und
- (b) mindestens einem Copolymerisat.

20 Erfindungsgemäß als (a) eingesetzte Schichtsilikate sind an sich bekannt und sind im Allgemeinen Alumosilikate, die beispielsweise als Verwitterungsprodukte von primären Alumosilikaten, d.h. aus Verbindungen mit Anteilen an Siliziumdioxid und Aluminiumdioxid, in denen Silizium üblicherweise tetraedrisch und Aluminium üblicherweise oktaedrisch koordiniert ist und die beispielsweise in Form von Tonmineralien in der Natur vorkommen. Schichtsilikate können als Phyllosilikate bezeichnet werden und umfassen

25 im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Blattsilikate und Bandsilikate. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist man nicht auf den Einsatz von in der Natur vorkommenden Tonmineralien beschränkt; man kann modifizierte Tonmineralien als Schichtsilikate einsetzen oder synthetische Schichtsilikate.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man Schichtsilikate (a) aus Phyllosilikaten wie Kaoliniten, Muscoviten, Montmorilloniten, Smektiten und Bentoniten, insbesondere Hectoriten.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Schichtsilikate (a) solche Schichtsilikate, die einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von bis zu 2 µm aufweisen, bevorzugt bis zu 1 µm, wobei man den Teilchendurchmesser und die Teilchendurchmesserverteilung beispielsweise durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung nach ISO 13320-1 bestimmen kann. Geeignete Geräte zur Durchführung von kombinierter Laserlichtbeugung und Lichtstreuung nach ISO 13320-1 werden bei-

40 spielsweise von der Firma Malvern vertrieben.

Als modifizierte Tonminerale werden im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere solche Schichtsilikate verstanden, die man aus natürlichen Tonmineralien gewinnt, indem man spezielle Teilchendurchmesserverteilungen einstellt.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Schichtsilikat (a) solche Schichtsilikate, die man während der erfindungsgemäßen Behandlung von Blö-
ßen, Pickelblößen oder Halbfabrikaten durch Delaminieren von natürlichen Tonminera-
lien herstellt. Man kann zu diesem Zwecke Tonminerale einsetzen, die einen mittlere
10 der erfindungsgemäßen Behandlung *in situ* delaminiert werden. Bei der Auswahl der
entsprechenden Tonminerale muss man sicher stellen, dass die Tonminerale unter
erfindungsgemäßen Behandlungsbedingungen delaminiert werden. Das kann bei-
spielsweise durch Delaminierungstests geschehen, die man separat durchführt. Bevor-
zugt führt man Delaminierungstests so durch, dass man Tonmineral in Wasser auf-
15 schlämmt, beispielsweise in mindestens 15 ml Wasser pro g Tonmineral, bevorzugt
mindestens 19 ml Wasser pro g Tonmineral, und rührt, beispielsweise mit 250 U/min
oder mehr. Man kann über einen Zeitraum von mindestens 15 Minuten, bevorzugt min-
destens 30 Minuten rühren. Wenn eine Teilchendurchmesserbestimmung, beispiels-
weise nach ISO 13320-1, ergibt, dass der mittlere Teilchendurchmesser (Zahlenmittel)
20 2 μm oder weniger, bevorzugt 1 μm oder weniger beträgt oder die nach Delaminie-
rungstests aus einer feinteiligen Fraktion bestehen, deren Teilchen einen zahlenmittle-
ren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm aufweisen, und einer grobtei-
ligeren Fraktion, deren Teilchen einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser im Be-
reich von 1 bis 5 μm aufweisen, bevorzugt 1,1 bis 2 μm , so sind derartige Tonminera-
25 lien zum Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als
Schichtsilikat (a) solche Schichtsilikate, die man während des Einsatzes im erfindungs-
gemäßen Verfahren *in situ* durch Delaminieren einer Mischung von natürlichen Tonmi-
neralien herstellt, beispielsweise von Mischungen von Kaolinit und Bentonit oder von
30 Mischungen von Kaolinit und Montmorillonit.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als
Schichtsilikat (a) solche Schichtsilikate, die man während des Einsatzes im erfindungs-
gemäßen Verfahren *in situ* durch Delaminieren einer Mischung von natürlichen Tonmi-
neralien hergestellt hat und die nach dem Delaminieren, beispielsweise in Delaminie-
rungstests, eine bimodale Teilchendurchmesserverteilung aufweisen. Beispielsweise
35 kann man solche Schichtsilikate einsetzen, die nach dem Delaminieren aus einer fein-
teiligen Fraktion bestehen, deren Teilchen einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser
im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm aufweisen, und einer grobteilligeren Fraktion, deren
40 Teilchen einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 5 μm auf-

weisen, bevorzugt 1,1 bis 2 μm . Das Gewichtsverhältnis von Teilchen der feinteiligen Fraktion zu Teilchen der grobteiligen Fraktion kann beispielsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1 liegen, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Schichtsilikat (a) solche Schichtsilikate, die man vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren durch Delaminieren von natürlichen Tonmineralien hergestellt hat. Bevorzugt führt man das Delaminieren in Anlehnung zu Delaminierungstests so durch, dass man Tonmineral in Wasser aufschlämmt, beispielsweise in mindestens 15 ml Wasser pro g Tonmineral, bevorzugt mindestens 19 ml Wasser pro g Tonmineral, und rührt, beispielsweise mit 250 U/min oder mehr. Man kann über einen Zeitraum von mindestens 15 Minuten, bevorzugt mindestens 30 Minuten rühren.

- 15 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Schichtsilikat (a) solche Schichtsilikate, die man vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren durch Delaminieren einer Mischung von natürlichen Tonmineralien hergestellt hat, beispielsweise von Mischungen von Kaolinit und Bentonit oder von Mischungen von Kaolinit und Montmorillonit.

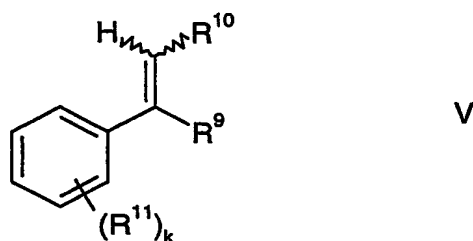
- 20 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Schichtsilikat (a) solche Schichtsilikate, die man vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren durch Delaminieren einer Mischung von natürlichen Tonmineralien hergestellt hat und die nach dem Delaminieren eine bimodale Teilchendurchmesserverteilung aufweisen. Beispielsweise kann man solche Schichtsilikate einsetzen, die nach dem Delaminieren aus einer feinteiligen Fraktion bestehen, deren Teilchen einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 0,01 bis 0,5 μm aufweisen, und einer grobteiligeren Fraktion, deren Teilchen einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 5 μm aufweisen, bevorzugt 1,1 bis 2 μm . Das Gewichtsverhältnis von Teilchen der feinteiligen Fraktion zu Teilchen der grobteiligen Fraktion kann beispielsweise im Bereich von 1 : 10 bis 10 : 1 liegen, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1.

- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung versetzt man Schichtsilikat (a) vor oder während der erfindungsgemäßen Behandlung von Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikaten mit vorzugsweise organischen Substanzen, die in der Lage sind, Wasserstoffbrückenbindungen mit Schichtsilikaten auszubilden. Beispiele für derartige organische Substanzen sind Harnstoff, Alkohole, Polyole, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, organische Amide, Urethane, Saccharide, Derivate von Sacchariden wie beispielsweise Nitrocellulose, Sulfitcellulose und 2-Ethylhexylcellulose.

- 40 Erfindungsgemäß als (b) eingesetzte Copolymerisate enthalten als Comonomere einpolymerisiert:

mindestens ein ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, bevorzugt Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid und ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid;

mindestens eine vinylaromatische Verbindung (B1), beispielsweise der allgemeinen Formel V



in der R^9 und R^{10} unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, R^{11} Methyl oder Ethyl bedeutet und k eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet; bevorzugt sind R^9 und R^{10} jeweils Wasserstoff, und bevorzugt gilt $k = 0$; oder Comonomere (B2).

Als Comonomere (B2) kommen Oligomere des Ethylens, des Propylens oder unverzweigter oder vorzugsweise verzweigter C_4 - C_{10} -Olefine in Betracht, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 Äquivalenten C_2 - C_{10} -Alken erhältlich ist. Beispielfhaft seien Oligomere von Propylen, Isobuten, 1-Penten, 2-Methylbuten-1, 1-Hexen, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1, 1-Okten und 1-Decen genannt, ganz besonders bevorzugt ist Isobuten. Comonomere (B) weisen eine ethylenisch ungesättigte Gruppe auf, die in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylidengruppe vorliegen kann.

Auch Co-Oligomere der vorstehend genannten Olefine untereinander oder mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (B2), Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C_1 - C_4 -Alkylstyrol wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol kommen in Frage.

Besonders bevorzugte Comonomere (B2) sind Oligopropylene und Oligoisobutene mit einem mittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol, bevorzugt von 400 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 500 bis 2300 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 550 bis 1000 g/mol, beispielsweise bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Besonders bevorzugte Oligoisobutene und Oligopropylene

sind weiterhin solche, die durch Oligomerisierung von mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 Äquivalenten C₂-C₁₀-Alken erhältlich sind.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Comonomere (B2) eine Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 3, bevorzugt von 1,5 bis 1,8 auf.

Oligopropylene und Oligoisobutene sind als solche bekannt, Oligoisobutene sind beispielsweise durch Oligomerisierung von Isobuten in Gegenwart eines Bortrifluorid-Katalysators erhältlich, s. z.B. DE-A 27 02 604. Als Isobuten-haltige Einsatzstoffe eignen sich sowohl Isobuten selber als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern oder sog. FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern betreffende C₄-Schnitte weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Typischerweise liegt die Konzentration von Isobuten in C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme sollten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm 1,3-Butadien enthalten.

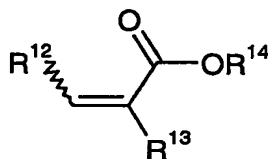
20 Oligomere des Ethylens sind bekannt und beispielsweise als 1-Octen, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen und 1-Eicosen im Handel erhältlich.

Die Herstellung von weiteren beispielhaften Oligomeren (B2) ist an sich bekannt; Vorschriften finden sich beispielsweise in WO 96/23751 und in WO 99/67347, Beispiel 3.

- 25 Natürlich kann im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztes Copolymerisat (b) sowohl eine vinylaromatische Verbindung (B1) als auch ein Oligomer (B2) einpolymerisiert enthalten.

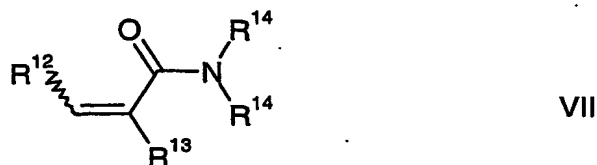
30 Im erfindungsgemäßen Verfahren als (b) eingesetztes Copolymerisat kann mindestens ein von (A) verschiedenes ethylenisch ungesättigtes Comonomer (C) mit mindestens einem Heteroatom einpolymerisiert enthalten. Bevorzugt wird (C) gewählt aus

C₃-C₈-Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel VI

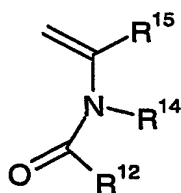


VI

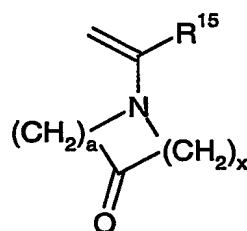
ungesättigten Amiden der Formel VII,



- 5 nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel VIII a und cyclischen Amiden der allgemeinen Formel VIII b



VIII a



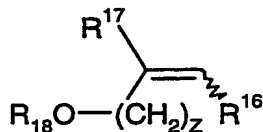
VIII b

- 10 C₁-C₂₀-Alkyl-vinylethern wie Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, n-Propyl-vinylether, iso-Propyl-vinylether, n-Butyl-vinylether, iso-Butyl-vinylether, 2-Ethylhexyl-vinylether oder n-Octadecyl-vinylether;

Olefinen wie beispielsweise Isobuten,

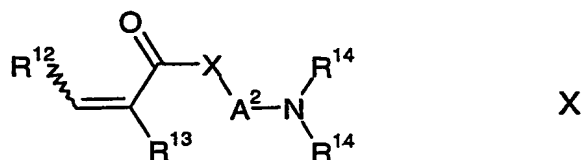
- 15 N-Vinyl-derivate von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin,
- 20 α,β-ungesättigte Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril;

alkoxylierten ungesättigte Ethern der allgemeinen Formel IX,

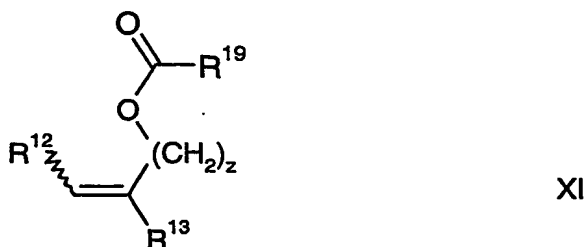


IX

ungesättigten Estern und Amiden der allgemeinen Formel X,



5 ungesättigten Estern der allgemeinen Formel XI



10 Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat-, und Sulfonatgruppen-haltigen Comonomeren wie beispielsweise [2-((Meth)acryloyloxy)-ethyl]-phosphat, 2-(Meth)acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure;

wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

15 A^1, A^2 gleich oder verschieden und C_2 - C_6 -Alkylen, beispielsweise $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkylen; insbesondere $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ und $-CH_2-CH(C_2H_5)-$;

20 n eine ganze Zahl von 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 25, besonders bevorzugt 7 bis 20.

Die Gruppen A^1 können natürlich nur dann verschieden sein, wenn n eine Zahl größer 1 ist.

25

R^{12}, R^{13} gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_5 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

30

und insbesondere Wasserstoff;

12

R^{14} gleich oder verschieden und C_1 - C_{22} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

oder besonders bevorzugt Wasserstoff;

10 R^{15} Wasserstoff oder Methyl,

x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5;

z eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, vorzugsweise 1;

15

a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 2;

R^{16} , R^{17} gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigtem oder verzweigtem C_1 - C_{10} -Alkyl und wobei unverzweigtes und verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl wie oben stehend definiert ist;

20

X Sauerstoff oder $N-R^{14}$;

R^{18} $[A^1-O]_n-R^{14}$,

25

R^{19} gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_{14} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl,

30

35 und insbesondere Wasserstoff oder Methyl;

Die übrigen Variablen sind wie oben stehend definiert.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VII sind (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Undecylacrylamid oder die entsprechenden Methacrylamide.

40

13

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VIII a sind N-Vinylcarbon-säureamide wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid oder N-Vinyl-N-methylacetamid; Beispielhaft ausgewählte Vertreter für Verbindungen der Formel VIII b sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-4-piperidon und N-Vinyl-ε-caprolactam.

5

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel X sind (Meth)acrylsäureester und -amide wie N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide; Beispiele sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat,

N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat,

10 N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat,

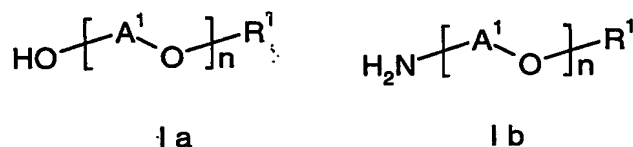
N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat,

N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid und 3-(N,N-Di-

15 methylamino)propylmethacrylamid.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel XI sind Vinylacetat, Allylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinylaurat.

20 Copolymerisate (b) sind beispielsweise durch radikalische Copolymerisation von (A), (B1) oder (B2) und gegebenenfalls (C) und Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



25

und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung erhältlich,

wobei in Formel I a und I b R^1 wie folgt definiert ist:

30 R^1 C_1 - C_{20} -Alkyl, linear oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

35

Die übrigen Variablen sind wie vorstehend definiert.

Besondere Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I a sind

Methylenendgruppenverschlossene Polyethylenglykole der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$ mit $m = 1$ bis 200, vorzugsweise 4 bis 100, besonders bevorzugt 4-50

- 5 Methylenendgruppenverschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_w von 300 bis 5000 g/mol
- Methylenendgruppenverschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_w von 300 bis 5000 g/mol
- 10 Alkoxylierte C_2 - bis C_{30} -Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, Beispiele sind
- C_{13} - C_{15} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten
- C_{13} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{12} - C_{14} -Fettalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- 15 C_{10} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{10} -Guerbetalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_9 - C_{11} -Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten;
- C_{13} - C_{15} -Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten;
- 20 C_4 - C_{20} -Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) : (B1) bzw. (A) zu (B2) in Copolymerisat (b) im Bereich von 1 : 0,1 bis 10, bevorzugt 1 : 0,2 bis 5, besonders bevorzugt 1 : 0,3 bis 3.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) zu (C) in Copolymerisat (b) im Bereich von 1 : 0 bis 1 : 10, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 5, besonders bevorzugt 5 : 1 bis 1 : 3.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt das Molverhältnis (A) zu [(B1) + (C)] bzw. (A) zu [(B2) + (C)] in Copolymerisat (b) im Bereich von 2:1 bis 1:20, bevorzugt 1:1 bis 1:10, besonders bevorzugt 1:1 bis 1:6.

- 35 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Copolymerisate (b) kann nach an und für sich bekannten Methoden durchgeführt werden. So ist es möglich, die Monomere (A), (B1) oder (B2) und gegebenenfalls (C) durch Lösungspolymerisation, Fällungspolymerisation oder auch lösemittelfrei durch Massepolymerisation miteinander zu copolymerisieren und anschließend mit (D) umzusetzen. Dabei können
- 40 (A), (B1) oder (B2) und gegebenenfalls (C) in Form von statistischen Copolymeren, als alternierende Copolymere oder als Blockcopolymere copolymerisieren.

Druck- und Temperaturbedingungen für eine Copolymerisation von (A), (B1) oder (B2) und gegebenenfalls (C) sind im Allgemeinen unkritisch. Die Temperaturen liegen beispielsweise im Bereich von 40 bis 200°C, bevorzugt 60 bis 150°C, der Druck liegt beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar.

5

Als Lösemittel kommen solche Lösemittel in Frage, die als inert gegenüber Anhydriden von Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen gelten, insbesondere Aceton, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol, para-Xylol, Ethylbenzol oder Gemische von einem oder mehreren der vorstehend genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen, n-Hexan, Petrolether oder Isododekan. Auch Mischungen von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind geeignet.

10

15

Man kann Regler einsetzen, beispielsweise Mercaptoethanol oder n-Dodecylmercaptan. Geeignete Mengen sind beispielsweise 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Masse aller Comonomeren.

20

25

Die Copolymerisation startet man vorteilhaft durch Initiatoren, beispielsweise Peroxide oder Hydroperoxide. Als Peroxide bzw. Hydroperoxide seien Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxiddicarbonat, beispielhaft genannt. Auch der Einsatz von Redoxinitiatoren ist geeignet, außerdem Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril). Im allgemeinen werden diese Initiatoren in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Monomeren, eingesetzt.

30

35

Durch die oben beschriebene Copolymerisation erhält man Copolymerisate. Die anfallenden Copolymerisate können einer Reinigung nach konventionellen Methoden unterzogen werden, beispielsweise Umfällen oder extraktiver Entfernung nicht-umgesetzter Monomere. Wenn ein Lösemittel oder Fällungsmittel eingesetzt wurde, so ist es möglich, dieses nach beendeter Copolymerisation zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die anfallenden Copolymerisate keiner zusätzlichen Reinigung unterzogen und sofort mit (D) umgesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Copolymerisation in Gegenwart der gesamten Menge oder Anteil der einzusetzenden Verbindung (D) durchgeführt. In dieser Ausführungsform ist es möglich, auf den Einsatz von Löse-

mitteln oder Fällungsmitteln teilweise oder ganz zu verzichten. Die Entfernung etwaiger eingesetzter Lösemittel bzw. Fällungsmittel ist daher einfacher oder entfällt ganz.

5 Die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) erfolgt beispielsweise bei Temperaturen von 90 bis 150°C.

Die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) erfolgt beispielsweise bei Drücken von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 3 bar.

10 Die Menge an (D) kann man so berechnen, dass man von einer vollständigen Umsetzung von (D) ausgeht und beispielsweise 5 bis 80 mol-%, bevorzugt 10 bis 67 mol-%, besonders bevorzugt 20 bis 50 mol-% (D), bezogen auf (A), einsetzt.

15 Die Dauer der Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) beträgt im Allgemeinen 0,5 bis 8 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden.

20 Man kann die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) in Abwesenheit oder in Anwesenheit von Katalysatoren durchführen, insbesondere sauren Katalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, n-Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern.

25 In einer weiteren Variante des beschriebenen Verfahrens führt man die Umsetzung der oben beschriebenen Copolymerisate mit (D) in Anwesenheit eines Schleppmittels durch, das mit bei der Reaktion gegebenenfalls entstehendem Wasser ein Azeotrop bildet.

30 Im Allgemeinen reagiert unter den Bedingungen der oben beschriebenen Schritte (D) vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit den Carboxylgruppen der Anhydride (A) und gegebenenfalls den Carboxylgruppen aus (C). Im Allgemeinen bleiben weniger als 40 mol-% als nicht umgesetztes (D) zurück.

35 Es ist möglich, durch an sich bekannte Methoden wie beispielsweise Extraktion nicht umgesetztes (D) von den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Copolymerisat (b) abzutrennen.

40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man auf den weiteren Schritt der Abtrennung von nicht abreagiertem (D) von im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetztem Copolymerisat (b) verzichten. In dieser Ausführungsform setzt man Copolymerisat (b) zusammen mit einem gewissen Prozentsatz an nicht abreagiertem (D) zur Herstellung von Leder oder Halbfabrikaten ein.

17

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man im Anschluss an die Hydrolyse weiteren Initiator zu Copolymerisat (b) geben und erhält desodoriertes Copolymerisat (b), welches man zur Herstellung von Leder oder Halbfabrikaten einsetzen kann.

5

In einer weiteren Ausführungsform setzt man Copolymerisat (b) mit Wasser oder mit wässriger alkalischer Lösung um und erhält partiell oder vollständig hydrolysierte Copolymerisate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls unter (b) umfasst werden.

10

Wünscht man erfindungsgemäß Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate mit

(a) mindestens einem Schichtsilikat und

(b) mindestens einem Copolymerisat, das wie oben beschrieben erhältlich ist, zu behandeln,

15

so ist es möglich, zwei getrennte Behandlungsschritte auszuführen und Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate zunächst mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Copolymerisat (b) zu behandeln. Ebenfalls ist es möglich, Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate zunächst mit mindestens einem Copolymerisat (b) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) zu behandeln.

20

25

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate in einem einzigen Arbeitsgang, beispielsweise bei der Vorgerbung, bei der Gerbung oder bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b).

30

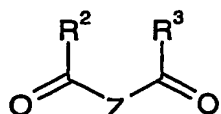
In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man die erfindungsgemäße Behandlung mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b) wiederholt ausüben.

35

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate zusätzlich behandelt mit

(c) mindestens einer Substanz, die ausgewählt ist aus

Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel II



II

40

und Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R^2 , R^3 gleich oder verschieden und ausgewählt aus

5 Wasserstoff,

C_1 - C_{12} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl,
10 n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl und ganz besonders bevorzugt Methyl;

15 C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

20 unter substituierten Cycloalkylresten seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere
25 Derivate;
30

C_7 - C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
35

C_6 - C_{14} -Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine oder mehrere
40

- 5 - C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 10 - Halogene wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,
- C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, iso-Pentoxy, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy.

15

Dabei können benachbarte Substituenten miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein.

- 20 In einer besonderen Ausführungsform sind die Reste R² und R³ miteinander unter Bildung eines 4- bis 13-gliedrigen Rings kovalent verbunden. So können R² und R³ beispielsweise gemeinsam C₃-C₈-Alkylen, unsubstituiert oder substituiert mit z. B. C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl, sein. Beispielsweise seien genannt: -(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(C₂H₅)-, -(CH₂)₂-CH(C₆H₅)-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, vorzugsweise C₃-
- 25 C₅-Alkylen wie beispielsweise -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-.

Ganz besonders bevorzugt sind R² und R³ jeweils Wasserstoff.

- 30 Z wird ausgewählt aus einer Einfachbindung und bivalenten organischen Gruppen, die ihrerseits ausgewählt werden aus gegebenenfalls substituiertes C₁-C₁₂-Alkylen, wie beispielsweise -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, cis- oder trans-CH=CH-, Z- oder E-CH₂-CH=CH-; bevorzugt -CH₂-,
- 35 -CH₂-CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -CH(CH₃)-, -CH(C₆H₅)-, -CH(CH₃)-CH₂-, syn-CH(CH₃)-CH(CH₃)-, anti-CH(CH₃)-CH(CH₃)-, syn-CH(CH₃)-CH(C₆H₅)-, anti-CH(CH₃)-CH(C₆H₅)-, -{CH(CH₃)}₃-,

- 40 gegebenenfalls substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkylen, wie beispielsweise trans- oder cis-1,2-Cyclopentanylen, trans- oder cis-1,3-Cyclopentanylen, trans- oder cis-1,3-Cyclopent-4-enylen, trans- oder cis-1,4-Cyclohexanylen, trans- oder cis-1,4-Cyclohex-2-enylen, trans- oder cis-1,3-Cyclohexanylen, trans- oder cis-1,2-Cyclohexanylen,

gegebenenfalls substituiert mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkylgruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, oder einem oder mehreren Halogenatomen, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod, oder

5

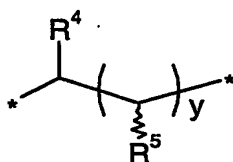
gegebenenfalls substituiertes C₆-C₁₄-Arylen, wie beispielsweise para-Phenylen, meta-Phenylen, ortho-Phenylen, 1,2-Naphthylen, 1,3-Naphthylen, 1,4-Naphthylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,7-Naphthylen, 1,8-Naphthylen, 2,3-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, 2,6-Naphthylen, 1,4-Anthrylen, 9,10-Anthrylen, p,p'-Biphenylen, gegebenen-

10

falls substituiert mit einem oder mehreren C₁-C₄-Alkylgruppen, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl, oder einem oder mehreren Halogenatomen, wie beispielsweise Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht Z für

15



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

20

R⁴ gewählt aus Wasserstoff,

C₁-C₁₂-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl und ganz besonders bevorzugt Methyl;

25

30

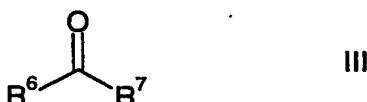
C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

35

unter substituierten Cycloalkylresten seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Di-

- 5 methylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 10 C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
- 15 C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine oder mehrere
- 20
- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, die wie oben stehend definiert sind;
 - Halogene, die wie oben stehend definiert sind,
 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, die wie oben stehend definiert sind.
- y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4, bevorzugt 2 oder 3 und ganz besonders bevorzugt 3
- 25 R⁵ gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C₇-C₁₃-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, substituiert oder unsubstituiert,
- 30 Dabei kann R⁴ mit benachbartem R⁵ oder, für den Fall, dass y < 1, jeweils zwei benachbarte Reste R⁵ miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein.
- Anstatt Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II als solche einzusetzen, kann man in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Substanzen
- 35 einsetzen, die in Gegenwart von Wasser Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen.
- Als Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen, sind beispielsweise Hydrate, Halbhydrate, Acetale, Halbacetale
- 40 bzw. Ketale und Halbketale von Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel II mit Alkoholen wie beispielsweise C₁-C₁₂-Alkanolen, bevorzugt Methanol oder Ethanol zu nennen, weiterhin Aldole.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Substanz, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzt, eine solche Substanz aus, die erhältlich ist durch Umsetzung von mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III



mit mindestens einer Dicarbonylverbindung gemäß Formel II, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

R⁶, R⁷ gleich oder verschieden und ausgewählt aus
Wasserstoff,

C₁-C₁₂-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl und ganz besonders bevorzugt Methyl;

C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

unter substituierten Cycloalkylresten seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;

C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,

5

C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl, unsubstituiert oder substituiert durch eine oder mehrere

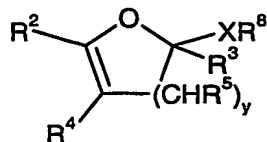
10

- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, die wie oben stehend definiert sind;
- Halogene, die wie oben stehend definiert sind,
- C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, die wie oben stehend definiert sind.

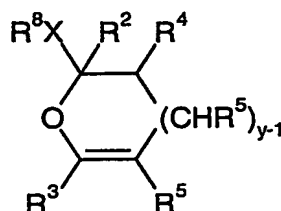
15 In einer bevorzugten Ausführungsform weist Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III oder Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II mindestens ein zur jeweiligen Carbonylfunktion α -ständiges H-Atom auf.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können R⁶ und R⁷ miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein. So können R⁶ und R⁷ beispielsweise gemeinsam C₁-C₈-Alkylen, unsubstituiert oder substituiert mit z.B. C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl, sein. Beispielhaft seien genannt: -CH₂-, -CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-, -CH₂-CH(CH₃)-, -CH₂-CH(C₂H₅)-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-CH(CH₃)-, -(CH₂)₂-CH(C₂H₅)-, -(CH₂)₂-CH(C₆H₅)-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-,
 25 -CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-, vorzugsweise C₃-C₅-Alkylen wie beispielsweise -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-.

30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man als Substanz, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzt, eine solche Substanz aus, die erhältlich ist durch Umsetzung von mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III mit mindestens einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel IV a oder IV b,



IV a



IV b

35 wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

X ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel und N-R⁸, insbesondere Sauerstoff;

X ist ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel oder N-R⁸, wobei Sauerstoff bevorzugt ist.

5 R⁸ verschieden oder vorzugsweise gleich und ausgewählt aus Wasserstoff,

C₁-C₁₂-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl;

C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

unter substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl;

C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,

C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl, unsubstituiert

oder substituiertes C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl, substituiert durch eine oder mehrere

5

- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, die wie vorstehend definiert sind;
- Halogene, die wie vorstehend definiert sind,
- C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, die wie vorstehend definiert sind;

10 Formyl,

CO-C₁-C₁₂-Alkyl wie Acetyl, Propionyl, n-Butyryl, iso-Butyryl, sec.-Butyryl, tert.-Butyryl, n-Valeroyl, iso-Valeroyl, sec.-Valeroyl, n-Capryl, n-Dodecanoyl; bevorzugt CO-C₁-C₄-Alkyl wie Acetyl, Propionyl, n-Butyryl, iso-Butyryl, sec.-Butyryl, tert.-Butyryl, ganz besonders bevorzugt Acetyl;

15

CO-C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropylcarbonyl, Cyclobutylcarbonyl, Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl, Cycloheptylcarbonyl, Cyclooctylcarbonyl, Cyclononylcarbonyl, Cyclodecylcarbonyl, Cycloundecylcarbonyl und Cyclododecylcarbonyl; bevorzugt sind Cyclopentylcarbonyl, Cyclohexylcarbonyl und Cycloheptylcarbonyl;

20

unter substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentylcarbonyl, 3-Methylcyclopentylcarbonyl, 2-Methylcyclohexylcarbonyl, 3-Methylcyclohexylcarbonyl, 4-Methylcyclohexylcarbonyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexylcarbonyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexylcarbonyl, 2-Methoxycyclopentylcarbonyl, 2-Methoxycyclohexylcarbonyl, 3-Methoxycyclopentylcarbonyl, 3-Methoxycyclohexylcarbonyl, 2-Chlorcyclopentylcarbonyl, 3-Chlorcyclopentylcarbonyl, 2,4-Dichlorcyclopentylcarbonyl, 2-Chlorcyclohexylcarbonyl, 3-Chlorcyclohexylcarbonyl, 4-Chlorcyclohexylcarbonyl, 2,5-Dichlorcyclohexylcarbonyl, 2-Thiomethylcyclopentylcarbonyl, 2-Thiomethylcyclohexylcarbonyl, 3-Thiomethylcyclopentylcarbonyl, 3-Thiomethylcyclohexyl;

25

30

35

CO-C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt CO-C₇-C₁₂-Phenylalkyl wie Phenylacetyl, ω-Phenylpropionyl, besonders bevorzugt Phenylacetyl,

40

CO-C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Benzoyl, 1-Naphthoyl, 2-Naphthoyl, 1-Anthroyl, 2-Anthroyl, 9-Anthroyl, 1-Phenanthroyl, 2-Phenanthroyl, 3-Phenanthroyl, 4-

Phenanthroyl und 9-Phenanthroyl, bevorzugt Benzoyl, 1-Naphthoyl und 2-Naphthoyl, besonders bevorzugt Benzoyl.

5 Dabei können R^2 und R^8 unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein. Für den Fall, dass X für $N-R^8$ steht, können zwei Reste R^8 miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein. So können beispielsweise R^8 und R^2 oder R^8 und R^5 oder zwei Reste R^8 beispielsweise gemeinsam C_1 - C_8 -Alkylen, unsubstituiert oder substituiert mit z.B. C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl, sein. Beispielfhaft seien genannt: $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$,
 10 $-(CH_2)_2-CH(C_2H_5)-$, $-(CH_2)_2-CH(C_6H_5)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$, vorzugsweise C_3 - C_5 -Alkylen wie beispielsweise $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$.

y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4, insbesondere 2 oder 3;

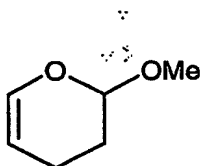
15

die übrigen Variablen sind wie vorstehend definiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Reste R^4 und R^5 sowie R^8 jeweils Methyl, und $y = 3$.

20

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Verbindung der allgemeinen Formel IV b 2-Methoxy-2,3-dihydro-4H-Pyran (Formel IV b.1) gewählt.



IV b.1

25

mit $Me = CH_3$.

Ganz besonders bevorzugte Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel III sind Methylethylketon, Formaldehyd und insbesondere Aceton.

30

Erfindungsgemäß eingesetzte Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen, können in monomerer oder dimerer Form vorliegen.

35

Erfindungsgemäß eingesetzte Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen und durch Umsetzung von mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III mit mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder mit mindestens einer cyclischen Verbindung

der allgemeinen Formel IV a oder IV b erhältlich sind, werden im Folgenden auch erfindungsgemäß eingesetzte Addukte genannt.

5 Erfindungsgemäß eingesetzte Addukte können in oligomerer oder polymerer Form vorliegen.

10 Üblicherweise liegen erfindungsgemäß eingesetzte Addukte als Gemisch von Dimeren, Oligomeren und Polymeren vor, wobei die Gemische weiterhin herstellungsbedingt Verbindungen der allgemeinen Formel $H-X-R^8$ enthalten können. Auch können erfindungsgemäß eingesetzte Addukte im Gemisch mit lagerungsbedingte Verunreinigungen vorliegen, beispielsweise Dehydratisierungsprodukten, Oxidationsprodukten, Hydrolyseprodukten, vernetzten Produkten oder Produkten von einer oder mehreren Retroaldolreaktionen. Im Folgenden werden unter dem Begriff „eingesetzte Addukte“ nicht nur die reinen Addukte, sondern auch Addukte im Gemisch mit herstellungsbedingten und/oder lagerungsbedingten Verunreinigungen umfasst.

20 Erfindungsgemäß eingesetzte Addukte sind herstellbar durch Umsetzung von mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III mit mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder mit mindestens einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel IV a oder IV b.

25 Dazu setzt man mindestens eine Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder mindestens eine cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel IV a oder IV b mit mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III um, wobei Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III in einem Überschuss bis zu 1000 mol-%, bevorzugt mit bis zu 500 mol-% und besonders bevorzugt bis zu 200 mol-% eingesetzt wird.

30 Man setzt vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 120°C, insbesondere 20 bis 85°C um. Man kann die Umsetzung bei beliebigen Drücken von 0,1 bis 100 bar durchführen, bevorzugt bei Atmosphärendruck. Die Umsetzung kann in Gegenwart eines Lösemittels erfolgen, beispielsweise Wasser, Toluol, Petrolether oder n-Heptan, aber der Zusatz von Lösemitteln ist nicht notwendig. Insbesondere für den Fall, dass die Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III unter Reaktionsbedingung flüssig ist, ist die Verwendung von Lösemittel bei der Umsetzung nicht notwendig.

35 Man kann während der Umsetzung entstehendes Wasser – zusammen mit im Verlaufe der Reaktion gebildetem $H-X-R^8$ – ganz oder zu einem gewissen Anteil abdestillieren.

40 Man kann die Umsetzung bei saurem pH-Wert durchführen, d.h. beispielsweise bei einem pH-Wert, der im Bereich von 0,5 bis 6,8, bevorzugt 0,7 bis 4 liegt. Vorzugsweise setzt man einen oder mehrere saure Katalysatoren ein.

Geeignete saure Katalysatoren sind beispielsweise Phosphorsäure, insbesondere ortho-Phosphorsäure, Ameisensäure, Essigsäure, saure Kieselgele, saures Aluminiumoxid, verdünnte Schwefelsäure, Sulfonsäuren wie beispielsweise Methansulfonsäure oder para-Toluolsulfonsäure. Arbeitet man in nicht-wässrigen Lösemitteln, so ist die Anwendung von P_2O_5 oder Molekularsieb denkbar. Man kann 0,1 bis 20 Gew.-% Katalysator, bezogen auf Carbonylverbindung I, einsetzen.

Als Reaktionszeit für die Bildung der erfindungsgemäß eingesetzten Addukte sind 10 Minuten bis 24 Stunden sinnvoll, bevorzugt eine bis drei Stunden.

Nach der Reaktion ist es möglich, die während der Umsetzung entstehenden Reaktionsgemische aufzuarbeiten. So kann man eventuell verwendete Lösemittel ganz oder zu einem gewissen Anteil entfernen, beispielsweise durch Destillation, z.B. unter vermindertem Druck. Beispielsweise kann man eventuell verwendete saure Katalysatoren neutralisieren, beispielsweise mit wässriger alkalischer Lösung wie Natronlauge oder Kalilauge. Auch ist es möglich, nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien wie z.B. überschüssige Carbonylverbindung der Formel III abzutrennen. Insbesondere in den Fällen, in denen die Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III leicht flüchtig ist, beispielsweise Aceton oder Methylethylketon, ist es vorteilhaft, Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel III durch Destillation abzutrennen.

In einigen Fällen wird während der Umsetzung die Bildung eines mehrphasigen Gemischs beobachtet. In den genannten Fällen ist es möglich, die jeweilige wässrige Phase durch beispielsweise Dekantieren oder andere an sich bekannte Methoden zu entfernen.

Bei der Umsetzung unter den oben beschriebenen Bedingungen kommt es üblicherweise zur Bildung von herstellungsbedingten Neben- und Folgeprodukten, beispielsweise durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung), unvollständig abgelaufene Reaktionen, Oxidationen oder auch durch intramolekulare Vernetzung. Bei der Lagerung von erfindungsgemäß eingesetztem Addukt kann es fernerhin zu lagerungsbedingten Nebenprodukten kommen, beispielsweise durch Wasserabspaltung (Dehydratisierung), Oxidationen oder auch durch Dimerisierung, Oligomerisierung oder Polymerisation sowie durch Vernetzung.

Wünscht man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate zusätzlich zur Behandlung mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mindestens einem Copolymerisat (b) mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) zu behandeln, so kann man (c) beispielsweise bei der Vorgerbung, Gerbung oder Nachgerbung einsetzen.

Wünscht man erfindungsgemäß Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate mit

- (a) mindestens einem Schichtsilikat,
- (b) mindestens einem Copolymerisat, das wie oben beschrieben erhältlich ist, und
- 5 (c) mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt zu behandeln,

so ist es möglich, zwei oder sogar drei getrennte Behandlungsschritte auszuführen. So ist es beispielsweise möglich, Blößen oder Pickelblößen zunächst, beispielsweise als
10 oder während der Vorgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Copolymerisat (b) zu behandeln. Ebenfalls ist es möglich, Blößen oder Pickelblößen zunächst, beispielsweise als oder während der
15 Vorgerbung, mit mindestens einem Copolymerisat (b) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) zu behandeln.

20 Es ist ebenfalls möglich, Blößen oder Pickelblößen zunächst, beispielsweise als oder während der Vorgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mindestens einem Copolymerisat (b) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) zu behandeln. Ebenfalls ist es mög-
25 lich, Blößen oder Pickelblößen zunächst, beispielsweise als oder während der Vorgerbung, mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mindestens einem Copolymerisat (b) zu behandeln.

30 Es ist ebenfalls möglich, Blößen oder Pickelblößen zunächst, beispielsweise als oder während der Vorgerbung, mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) und mindestens einem Copolymerisat (b) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachger-
35 bung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) zu behandeln. Ebenfalls ist es möglich, Blößen oder Pickelblößen zunächst, beispielsweise als oder während der Vorgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und zu einem späteren Zeitpunkt, beispielsweise bei der Nachgerbung, mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) und mindestens einem
40 Copolymerisat (b) zu behandeln.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate in einem einzigen Arbeitsgang, beispielsweise nur bei der Vorgerbung, nur bei der Gerbung oder nur bei der Nachgerbung, mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b) und mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c).

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man die erfindungsgemäße Behandlung mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b) und mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) wiederholt ausüben.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man – gegebenenfalls in mehreren Schritten – Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate mit

- (a) im Bereich von 0,02 bis 4 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-% Schichtsilikat,
- (b) im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% Copolymerisat
- (c) im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II bzw. erfindungsgemäß eingesetzten Addukt,

wobei Gew.-% jeweils auf das Blößengewicht bezogen sind.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt das Gewichtsverhältnis
- (a) Schichtsilikat zu
 - (b) Copolymerisat zu
 - (c) mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II bzw. erfindungsgemäß eingesetzten Addukt

1 zu 1 zu 0; bevorzugt 1 zu 1 zu 0; bevorzugt 0,2 zu 1 zu 0,5.

Wünscht man die erfindungsgemäße Behandlung von Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikaten mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b) und gegebenenfalls mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) in der Vorgerbung oder in der Gerbung durchzuführen, so kann man vorzugsweise bei einem pH-Wert von 2,5 bis 4 arbeiten, wobei man häufig beobachtet, dass der pH-Wert während der Durchführung der erfindungsgemäßen Behandlung um etwa 0,3 bis drei Einheiten ansteigt. Man kann den pH-Wert auch durch Zugabe abstumpfender Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten erhöhen.

Die erfindungsgemäße Behandlung von Blößen oder Pickelblößen in der Vorgerbung oder in der Gerbung mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b) und gegebenenfalls mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) kann man
5 im Allgemeinen bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 45°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 30°C ausüben. Bewährt hat sich eine Dauer von 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis 3 Stunden. Die erfindungsgemäße Behandlung kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in drehbaren Trommeln mit Einbauten.

10

In einer Variante der erfindungsgemäßen Behandlung setzt man mindestens ein Schichtsilikat (a) und mindestens ein Copolymerisat (b) und gegebenenfalls ein oder mehrere Carbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder erfindungsgemäß eingesetzte Addukte (c) in einer Portion oder in mehreren Portionen vor oder während des
15 Vorgerbens zu, in einer besonderen Variante bereits im Pickel.

20

In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man zur Behandlung von Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikaten mindestens ein Schichtsilikat (a) und mindestens ein Copolymerisat (b) und gegebenenfalls mindestens eine Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder ein erfindungsgemäß eingesetztes Addukt (c) in einer Portion oder in mehreren Portionen vor oder während eines Nachgerbungsschrittes zu. Diese Variante wird im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren bezeichnet.

25

Man kann das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, beispielsweise 2 bis 6 Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen. Die Temperatur bei den einzelnen Einwirksschritten beträgt jeweils von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 45°C. Man kann weitere, während der Nachgerbung üblicherweise verwendete Mittel, beispielsweise Fettlicker, Lederfarbstoffe oder Emulgatoren einsetzen.
30

35

Wünscht man die erfindungsgemäße Behandlung auf verschiedene Schritte aufzuteilen, beispielsweise indem man in der Vorgerbung mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und in der Hauptgerbung mit mindestens einem Copolymerisat (b) und gegebenenfalls einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c) behandelt, so ist es möglich, unter ansonsten gerbereitechnisch üblichen Bedingungen zu arbeiten und lediglich als zusätzliches Reagenz Schichtsilikat (a), Copolymerisat (b) und gegebenenfalls Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder erfindungsgemäß eingesetztes Addukt (c) in den einzelnen
40 Schritten einzusetzen, gegebenenfalls unter Reduktion der Menge von konventionellen Gerbmitteln oder unter Weglassung von konventionellen Gerbmitteln.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate mit mindestens einem Schichtsilikat (a) und mit mindestens einem Copolymerisat (b) und gegebenenfalls mit mindestens einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c),
5 führt gegebenenfalls eine oder mehrere gerbereiübliche Operationen durch wie beispielsweise Nach- oder Ausgerbung mit einem oder mehreren Chrom-haltigen oder vorzugsweise Chrom-freien Nachgerbstoffen, Absäuern, Abstumpfen mit beispielsweise Natriumbicarbonat, Waschen, Abwelken und trocknet anschließend beispielsweise an der Luft oder in einer Trocknungsapparatur auf einen Restwassergehalt von 5 bis
10 maximal 40 Gew.-% oder weniger, bevorzugt von maximal 30 Gew.-%. Der Restwassergehalt lässt sich mit Feuchtigkeitsmessgeräten wie beispielsweise dem Feuchtigkeitsmessgerät Aqua-Boy® LMIII der Fa. Schröder Prüfmaschinen KG, Weinheim bestimmen und wird auf das Gesamtgewicht des Leders bzw. Halbfabrikats bezogen. Geeignete Trocknungsapparaturen kann man zur Durchführung der erfindungsgemäßen
15 Trocknung beispielsweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 90°C, bevorzugt 30 bis 70°C betreiben. Geeignete Trocknungsapparaturen kann man bei Normaldruck oder bei vermindertem Druck betreiben, beispielsweise im Bereich von 1 bis 400 mbar, bevorzugt 10 bis 100 mbar. Auch ist es möglich, die erfindungsgemäße Trocknung in einem Luftstrom, bevorzugt in einem erwärmten Luftstrom durchzuführen.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betreibt man Trocknungsapparaturen zur Durchführung der erfindungsgemäßen Trocknung bei Temperaturen im Bereich von 40 bis 70°C und einem Druck im Bereich von 10 bis 100 mbar.

25 Als geeignete Trocknungsapparaturen sind beispielsweise Trockenschränke, Vakuumtrockenschränke und Vakuumtrockner zu nennen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die erfindungsgemäße Trocknung in Form einer Spanntrocknung durch, das heißt man spannt erfindungsgemäß behandeltes Leder oder Halbfabrikat mit Hilfe von Befestigungseinrichtungen wie
30 beispielsweise Klammern und trocknet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung trocknet man über einen Zeitraum von bis zu 16 Stunden, bevorzugt über einen Zeitraum von bis zu 12 Stunden.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, enthaltend

(a) mindestens ein Schichtsilikat

(b) mindestens ein Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisation von
40 mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

33

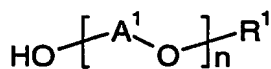
mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B1) oder
mindestens einem Oligomeren (B2) von verzweigtem oder unverzweigtem C₂-
C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im
Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von min-
destens 3 Äquivalenten C₂-C₁₀-Alken erhältlich ist,

und

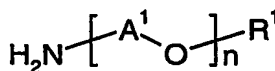
optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Mo-
nomer (C) mit mindestens einem Heteroatom,

und Umsetzung mit

mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

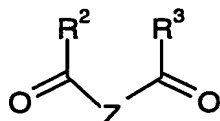
und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,
wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

- 20 A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkylen
 R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindungen enthalten erfindungsgemäße
Formulierungen zusätzlich

(c) mindestens eine Substanz, die ausgewählt ist aus

Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel II



II

und Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen
Formel II freisetzen, wobei in der allgemeinen Formel II die Variablen wie folgt definiert
sind:

R^2 , R^3 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, substituiert oder unsubstituiert, wobei jeweils zwei benachbarte Reste unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein können;

5

Z ausgewählt aus einer Einfachbindung und bivalenten organischen Gruppen, die ihrerseits ausgewählt werden aus C_1 - C_{12} -Alkyleneinheiten, substituiert oder unsubstituiert, unsubstituiertes oder substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{14} -Arylen.

10

Erfindungsgemäße Formulierungen sind zur Ausübung derjenigen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeignet, bei der man

- (a) mindestens ein Schichtsilikat,
- 15 (b) mindestens ein Copolymerisat und
- (c) gegebenenfalls einer Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetztes Addukt

20 in einem einzigen Arbeitsgang einzusetzen wünscht. Sie sind leicht dosierbar und enthalten Schichtsilikat (a), Copolymerisat (b) und gegebenenfalls Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetztes Addukt (c) in den gewünschten Mengenverhältnissen.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen Formulierungen um wässrige Formulierungen.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen Formulierungen um wässrige Formulierungen mit einem Feststoffgehalt im Bereich von 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%. Als Feststoff werden im Sinne der vorliegenden Erfindung die Summe von Schichtsilikat (a), Copolymerisat (b) und Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetztes Addukt (c) bezeichnet, wobei der Gehalt an Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II und erfindungsgemäß eingesetztem Addukt (c) Null betragen kann.

35

Erfindungsgemäße Formulierungen erlauben nicht nur eine besonders bequeme Dosierung, sondern sind auch aufgrund ihrer Lagerstabilität von Vorteil.

40 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung erfindungsgemäßer wässriger Formulierungen.

Erfindungsgemäße wässrige Formulierungen kann man beispielsweise so herstellen, dass man Schichtsilikat (a) und Copolymerisat (b) – vor oder nach der Hydrolyse – miteinander und mit weiterem Wasser und gegebenenfalls mit Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder erfindungsgemäß eingesetztem Addukt (c) vermischt.

5 Man kann auch so vorgehen, dass man zunächst Copolymerisat (b) herstellt und hydrolysiert und anschließend mit Schichtsilikat (a) und gegebenenfalls mit Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder erfindungsgemäß eingesetztem Addukt (c) vermischt.

10 Erfindungsgemäße Formulierungen können weiterhin Fettungsmittel, insbesondere Öle, enthalten, weiterhin Sulfongerbstoffe und Duftstoffe wie z.B. Citral.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen Formulierungen um pulverförmige Formulierungen.

15

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen Formulierungen um pulverförmige Formulierungen, die man durch Sprühtrocknung gewinnt.

20 Erfindungsgemäße pulverförmige Formulierungen können neben Schichtsilikat (a), Copolymerisat (b) und gegebenenfalls Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder erfindungsgemäß eingesetztem Addukt (c) Zuschlagstoffe enthalten.

25 Ein weiterer Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens betrifft pulverförmige Formulierungen, enthaltend

10 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-% der Summe aus Schichtsilikat (a), Copolymerisat (b) und Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c),

30

und 0 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-% eines oder mehrerer Zuschlagstoffe.

35 Geeignete Zuschlagstoffe sind in der Regel feste partikuläre Stoffe. Bevorzugt werden sie gewählt aus Stärke, Siliziumdioxid, beispielsweise in der Form von Kieselgel, insbesondere in der Form von sphäroidalen Kieselgelen, Aluminiumoxid sowie Mischoxiden von Silizium und Aluminium.

40 Erfindungsgemäße pulverförmige Formulierungen können aus feinen Partikeln mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 100 nm bis 0,1 mm bestehen. Die Partikeldurchmesser folgen dabei einer Partikeldurchmesserverteilung, die eng oder breit sein kann. Auch bimodale Partikelgrößenverteilungen sind denkbar. Die Partikel selbst kön-

nen von irregulär oder sphärischer Form sein, wobei sphärische Partikelformen bevorzugt sind. Erfindungsgemäße pulverförmige Formulierungen lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Leder oder Halbfabrikaten unter besonders hygienischen Verhältnissen dosieren.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen pulverförmigen Formulierungen. Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von in Lösung, in Suspension oder Emulsion oder aber von als Trockenmasse vorliegendem Schichtsilikat (a), Copolymerisat (b) und gegebenenfalls von Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c).

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man von Dispersionen oder Lösungen aus, die bei der Herstellung von Copolymerisat (b) anfallen, und konzentriert sie bis zu einem Restwassergehalt von 50 Gew.-% oder weniger auf. Anschließend mischt man mit Schichtsilikat (a) und gegebenenfalls Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder einem erfindungsgemäß eingesetzten Addukt (c).

15

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man von Reaktionslösungen aus, wie bei der Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Addukte (c) anfallen. Es hat sich bewährt, die Reaktionslösungen bis zu einem Restlösemittelgehalt von 50 Gew.-% oder weniger aufzukonzentrieren. Anschließend mischt man mit Schichtsilikat (a) und mit Copolymerisat (b).

20

Zur Herstellung von erfindungsgemäßen pulverförmigen Formulierungen gibt man weiterhin – so es gewünscht ist – einen oder mehrere Zuschlagstoffe zu.

25

Anschließend entfernt man die verbliebenen flüchtigen Komponenten. Bevorzugt versprüht man die anfallenden flüssigen, festen oder öligen aufkonzentrierten Reaktionslösungen in einem Sprühtrockner, bevorzugt in einem Sprühturm. Sprühtrockner sind dem Fachmann bekannt und beispielsweise beschrieben in Vauck/Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, VCH Weinheim, 1988, 7. Auflage, S. 638-740 und S. 765-766, sowie in der darin zitierten Literatur.

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Formulierungen

35

- (a) Schichtsilikat im Bereich von 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-%,
- (b) Copolymerisat im Bereich von 5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% und
- (c) Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder ein erfindungsgemäß eingesetztes Addukt im Bereich von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%,

40

wobei Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Formulierung bezogen sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Halbfabrikate und Leder,
5 hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren. Erfindungsgemäße Halbfabrikate und Leder enthalten Schichtsilikat (a) und Copolymerisat (b). Erfindungsgemäße Halbfabrikate und Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise glatten Narben, homogene Gerbung über den Querschnitt, verbesserte Reißfestigkeit, homogenere Fülle sowie geringe Neigung zum Verfärben, insbesondere
10 zum Vergilben. Erfindungsgemäße Leder lassen sich nach Aufbringung einer Appretur besser prägen. Erfindungsgemäße Halbfabrikate lassen sich gut weiterverarbeiten, insbesondere lassen sie sich gut falzen. Insbesondere Verklebung und Verschleiß von Falzmessern sind gesenkt, und der Wartungsbedarf an Falzmaschinen wird gesenkt.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei erfindungsgemäßen Halbfabrikaten und Ledern um solche, die ohne Einsatz von Chrom-haltigen Gerbstoffen und ohne Einsatz von Chrom-haltigen Nachgerbstoffen hergestellt wurden. Sie zeichnen sich durch verbesserte Rückweichbarkeit, eine hohe Resistenz gegen biologischen Befall und die Tatsache aus, dass chromfreie Lederabfälle wie beispielsweise Falzspäne ohne aufwändige Aufarbeitung einer stofflichen
20 Verwertung z. B. als Dünger zugeführt werden können.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßigem Leder zur Herstellung von Bekleidungsstücken wie beispielsweise
25 Schuhen, Jacken, Hosen, Gürteln und Mänteln. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Bekleidungsstücken wie beispielsweise Schuhen, Jacken, Hosen, Gürteln und Mänteln unter Verwendung von erfindungsgemäßigem Leder.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßigem Leder zur Herstellung von Möbeln wie beispielsweise Sesseln und Sofas. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Möbeln wie beispielsweise Sesseln und Sofas unter Verwendung von erfindungsgemäßigem Leder.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist Verwendung von erfindungsgemäßigem Leder zur Herstellung von Automobilen und Automobilteilen wie beispielsweise Autositzen, Mittelkonsolen, Armaturenbrettern und Verkleidungen im Autoinnenbereich.

40 Insbesondere bei erfindungsgemäßigem Leder, das zur Herstellung von Automobilen bzw. Automobilteilen verwendet wird, beobachtet man, dass die Stärkenegaltät, die im

Autobereich im Allgemeinen spezifiziert ist, auch nach der Nachgerbung so gut ist, dass man auf ein personalintensives Nachfalzen verzichten kann.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

5

1.a) Delaminierungstest von Tonmineral

Allgemeine Vorschrift:

- 10 In einem 10-l-Kessel wurden 200 g Tonmineral gemäß Tabelle 2 in 3,8 l vollentsalztem Wasser aufgeschlämmt. Die Aufschlämmung wurde auf 50°C erwärmt und mit einem Ultra-Turrax-Rührer der Fa. IKA mit 250 Umdrehungen/min 30 Minuten lang gerührt.

- 15 Die Teilchendurchmesser wurden jeweils nach ISO13320-1 durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung bestimmt. In den Beispielen (a.1) bis (a.3) wurden jeweils monomodale Teilchendurchmesserverteilungen ermittelt.

Tabelle 1: Eingesetzte Schichtsilikate

Nummer	Eingesetztes Tonmineral	Mittlerer Teilchendurchmesser (Zahlenmittel)
(a.1)	Bentonit	0,3 μm
(a.2)	Montmorillonit	0,6 μm
(a.3)	Mg-Hectorit	0,4 μm

20

1.b) Herstellung von erfindungsgemäß eingesetztem Copolymerisat (b)

- 25 Die K-Werte der Copolymerisate (b) wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 761-774 (1932) in wässriger Lösung bei 25 °C und einer Copolymerisatkonzentration von 1 Gew.-% bestimmt.

1.b.1) Synthesevorschrift für die Copolymerisation am Beispiel von Copolymerisat (b.1)

- 30 108 g (1,10 mol) Maleinsäureanhydrid wurden in 550 g (1,10 mol) D1 (Methylpolyethylenglycol mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 500 g/mol) gelöst und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 90 °C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von zwei Stunden 6 g *tert.* Butylperoctoat und eine Lösung von 28 g (0,28 mol) Methylmethacrylat in 114 g (1,10 mol) Styrol langsam zugetropft. Das
- 35 erhaltene Reaktionsgemisch wurde anschließend 4 Stunden bei 150 °C gerührt, wobei ein braunes Öl entstand. Es wurde auf 50°C abgekühlt. Das braune Öl wurde in 500 ml Wasser aufgenommen und mit 25 Gew.-% Natronlauge auf pH-Wert 6-7 eingestellt.

Man erhielt eine 41 Gew.-% dünnviskose Polymerlösung mit einem K-Wert nach Fikentscher von 25 (1% in H₂O).

5 Zur Herstellung von Copolymerisat (b.2) wurde die Vorschrift gemäß Tabelle 2 angepasst.

Tabelle 2: Syntheseparameter für die Herstellung von Copolymerisaten (b)

Copolymerisat	(A): Maleinsäureanhydrid [g (mol)]	(B): Styrol [g (mol)]	(C) [g (mol)]	(D) [g (mol)]	K-Wert (1 Gew.-% in H ₂ O)
(b.1)	108 (1,10)	86 (0,84 mol)	Methylmethacrylat 28 (0,28 mol)	D1 550 (1,10 mol)	25
(b.2)	108 (1,10)	114 (1,10)	_____	D1 550 (1,10)	33

10 Als Copolymerisat (b.3) wurde ein Copolymerisat eingesetzt, das nach EP-B1 0 891 430, Beispiel 8 mit ortho-Xylol als Verdünnungsmittel hergestellt wurde.

1.c) Herstellung von erfindungsgemäß eingesetztem Addukt (c.1)

15 Die Molekulargewichtsbestimmungen erfolgten durch Gelpermeationschromatographie unter den folgenden Bedingungen:

Stationäre Phase: mit Ethyleryglyoldimethacrylat vernetztes Hydroxyethylmethacrylatgel, kommerziell erhältlich als HEMA BIO von Fa. PSS, Mainz, Deutschland.

20 Fluss: 1,5ml/min, Konzentration 1 Gew.-% (bezogen auf Laufmittel) Addukt (c) im Laufmittel mit internem Standard, Laufmittel: Tetrahydrofuran (THF) 30 Gew.-%, Acetonitril 10 Gew.-%, 0,1 molare wässrige NaNO₃-Lösung 60 Gew.-%; interner Standard: 0,01 Gew.-% (bezogen auf Laufmittel) Benzophenon.

25 In einem 1-Liter-Dreihalskolben mit Kühler, Rührer und Thermometer wurden 128 g 2-Methoxy-2,3-dihydro-4H-Pyran (Formel II.1; 1,12 mol), 128 ml Wasser und 112 g Aceton (2 mol) mit 21 g einer 50 Gew.-% Schwefelsäure vermischt und 3 Stunden am Rückfluss gekocht. Der pH-Wert betrug 0,9.

30 Anschließend wurde der Kühler gegen eine Destillationsbrücke ausgetauscht und über einen Zeitraum von 3 Stunden bei 70-80 °C und 1 bar wässriges Aceton abdestilliert.

Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und stellte mit 25 Gew.-% wässriger Natronlauge einen pH-Wert von 5,2 ein. Danach wurde die Mischung in einen Scheidetrichter
35 überführt und etwa 25 ml einer wässrigen Phase abgetrennt und verworfen. Man erhielt

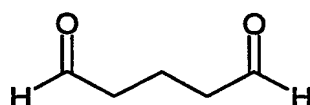
317 g Addukt (c.1) in Form eines bernsteinfarbenen öligen Produkts mit breiter Molmassenverteilung ($Q = 5,1$) und M_n 610 g.

2. Herstellung von erfindungsgemäßen wässrigen Formulierungen

5

2.1. Herstellung von erfindungsgemäßer wässriger Formulierung F2.1

10 In einem 2-l-Behälter wurden 180 g Schichtsilikat (a.1) mit 340 g einer 40 Gew.-% wässrigen Lösung von Copolymerisat (b.1) und 550 g einer 50 Gew.-% wässrigen Lösung von Glutardialdehyd

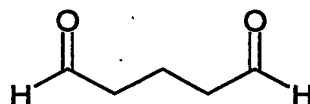


II.1

15 innig vermischt. Danach versetzte man die so erhaltene Dispersion mit 80 g Rapsöl, stellte mit Hilfe von 10 Gew.-% H_2SO_4 einen pH-Wert von 6 ein und rührte die Formulierung noch 10 Minuten mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Rührers nach.

2.2 Herstellung von erfindungsgemäßer wässriger Formulierung F2.2

20 In einem 2-l-Behälter wurden 160 g Schichtsilikat (a.2) mit 350 g einer 40 Gew.-% wässrigen Lösung von Copolymerisat (b.3) und 530 g einer 50 Gew.-% wässrigen Lösung von Glutardialdehyd



II.1

25

innig vermischt. Danach versetzte man die so erhaltene Dispersion mit 40 g Paraffinöl und rührte die Formulierung noch 10 Minuten mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Rührers nach.

30 2.3 Herstellung von erfindungsgemäßer wässriger Formulierung F2.3

In einem 2-l-Behälter wurden 180 g Schichtsilikat (a.3) mit 340 g einer 38 Gew.-% wässrigen Lösung von Copolymerisat (b.2) und 520 g einer 55 Gew.-% wässrigen Lösung von Addukt (c.1) innig vermischt. Anschließend stellte man mit Hilfe von 10 Gew.-% H_2SO_4 einen pH-Wert von 6 ein und rührte die Formulierung noch 10 Minuten mit Hilfe eines Ultra-Turrax-Rührers nach.

35

3. Erfindungsgemäße Behandlung von Pickelblößen

Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Pickelgewicht, wenn nicht anders angegeben.

3.1. Erfindungsgemäße Behandlung mit Formulierung 2.1

Pickelblößen von Rinderhälften (Pickelgewicht je etwa 6 kg) mit einer Spaltstärke von 2,5 mm wurden bei einem pH-Wert von 3,0-3,2 und 25°C in einem drehbaren 10-l-Fass mit strömungsbrechenden Einbauten mit 5 l wässriger NaCl-Lösung (6 Bé) versetzt und anschließend gewalkt.

Nach 30 Minuten wurden 3,5 Gew.-% erfindungsgemäße Formulierung F2.1 zugesetzt und nach 45 Minuten 3 Gew.-% eines Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1. Nach einer Walkzeit von weiteren 90 Minuten wurde ein 2:1-Gemisch (Gewichtsverhältnis) aus Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, und Natriumformiat portionsweise über einen Zeitraum von 4 Stunden zugegeben, bis sich ein pH-Wert von 4 eingestellt hatte.

Die Flotte wurde abgelassen, die erhaltenen Halbfabrikate zweimal mit Wasser gewaschen, abgewelkt und auf eine Spaltstärke von 1,8 mm gefalzt.

Für die Beispiele 3.2. und 3.3 (erfindungsgemäß) und V3.4 (Vergleichsbeispiel) wurde die Behandlung wiederholt, jedoch wurde Formulierung 2.2, 2.3 bzw. V2.4 eingesetzt.

Der Vergleichsversuch V 4 wurde analog durchgeführt, jedoch wurde statt erfindungsgemäßer Formulierung 3,5 Gew.-% einer 24 Gew.-% wässrigen Glutardialdehyd-Lösung zugesetzt.

Anwendungstechnische Prüfung der erfindungsgemäßen Halbfabrikate (s. Tabelle 3):

Die Falzbarkeit wurde durch Versuche an einer Falzmaschine bestimmt. Falzmaschinen arbeiten mit rotierenden Messern. Bei schlechter Falzbarkeit schmieren die Messer über die Oberfläche, es kam zu einer Temperaturerhöhung auf der Oberfläche der Leder, so dass ein hornartiges Aufschmelzen die Haut irreversibel schädigt. Die Benotung der Falzbarkeit erfolgte nach einem Notensystem wie in der Schule von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft) und 6 (ungenügend).

Die Schrumpftemperaturen wurden gemäß der Vorschrift aus DIN 53 336 (Jahr 1977) bestimmt, wobei die Vorschrift wie folgt modifiziert wurde:

- 5 Punkt 4.1: Die Probestücke hatten die Abmessungen 3 cm · 1 cm; die Dicke wurde nicht bestimmt.
- Punkt 4.2: es wurde nur eine anstatt 2 Proben pro Ledermuster geprüft.
- Punkt 6: entfiel
- Punkt 7: die Trocknung im Vakuumexsikkator entfiel.
- 10 Punkt 8: bei Rückgang des Zeigers wurde die Schrumpfungstemperatur gemessen.

Tabelle 3: Ergebnis der Gerbung und analytische Bewertung der erfindungsgemäßen Halbfabrikate

Formulierung	Halbfabrikat	Falzbarkeit	Schrumpftemperatur [°C]
2.1	3.1	1	76
2.2	3.2	1	75
2.3	3.3	1	77
V 4	V 3.4	3	74

4. Herstellung erfindungsgemäßer Leder und Vergleichsversuch

Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben. Halbfabrikate 3.1 und 3.3 wurden jeweils halbiert. Die eine Hälfte wurde in einem Vakuumtrockner 10 Minuten lang bei 45°C und 80 mbar getrocknet und werden im Folgenden als Halbfabrikate 3.1T bzw. 3.3T bezeichnet.

4.1. Herstellung des Leders 4.1 aus Halbfabrikat 3.1

Halbfabrikat 3.1 wurde zusammen mit den folgenden Agenzien 30 Minuten gewalkt: 150 Gew.-% Wasser,

5 Gew.-% des Sulfongerbstoffs aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 und 4 % einer 30 Gew.-% wässrigen, mit NaOH teilneutralisierten Lösung eines Methacrylsäure-Homopolymers mit den folgenden analytischen Daten: M_n ca. 10.000; K-Wert nach Fikentscher: 12 (bestimmt als 1 Gew.-% wässrige Lösung), Viskosität der 30 Gew.-% Lösung: 65 mPa·s (DIN EN ISO 3219, 23°C), pH-Wert 5,1.

Dann wurden 6 Gew.-% des Vegetabilgerbstoffs Tara® (BASF Aktiengesellschaft) und 2 Gew.-% des Harzgerbstoffs Relugan® S (BASF Aktiengesellschaft) sowie 2 Gew.-%

43

einer 50 Gewichtsteile (Feststoffgehalt) enthaltenden wässrigen Lösung von Farbstoffen dosiert, deren Feststoffe ihrerseits wie folgt zusammen gesetzt waren:

- 5 70 Gewichtsteile Farbstoff aus EP-B 0 970 148, Beispiel 2.18,
30 Gewichtsteile Acid Brown 75 (Eisenkomplex), Colour Index 1.7.16.

- 10 Anschließend wurde weitere 2 Stunden bei einer Temperatur von 30 °C gewalkt. Danach wurden 6 Gew.-% eines Fettungsmittels zugegeben, das wie unter 5. beschrieben hergestellt worden war, und weitere 60 Minuten gewalkt. Danach wurde mit Ameisensäure ein pH-Wert von 3,2 eingestellt, Proben zur Bestimmung der Flottenauszeichnung gezogen und die Flotten abgelassen.

- 15 Das so erhältliche erfindungsgemäße Leder 4.1 wurde zweimal mit je 100 Gew.-% Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spanrahmen bei 50°C getrocknet. Danach wurde das Leder gestollt. Nach dem Stollen wurde Leder 4.1 wie unten stehend beurteilt.

- 20 Die Bewertung erfolgte nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft). Die Bewertung der Flottenauszeichnung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel), aus denen der Mittelwert gebildet wurde.

Beispiele 4.2 bis 4.3, Vergleichsbeispiel V 4.4

- 25 Das obige Vorgehen wurde wiederholt, jedoch jeweils mit den erfindungsgemäßen Halbfabrikaten 3.2 und 3.3 bzw. Vergleichs-Halbfabrikat V 3.4. Man erhielt die erfindungsgemäßen Leder 4.2 und 4.3 sowie Vergleichsleder V 4.4.

Beispiele 4.1T und 4.3T:

- 30 Das obige Vorgehen wurde jeweils mit den getrockneten Halbfabrikaten 3.1T und 3.3T wiederholt, jedoch wurden jeweils 170 Gew.-% Wasser statt 150 Gew.-% Wasser eingesetzt. Man erhielt die erfindungsgemäßen Leder 4.1T und 4.3T.

- 35 Die Bewertung der anwendungstechnischen Eigenschaften findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Anwendungstechnische Bewertung von erfindungsgemäßen Ledern und Vergleichsledern

Leder	Flottenaus- zehrung	Fülle	Narbenfestig- keit	Weichheit	Zugfestigkeit [N]
4.1	2	2	1,5	2,5	286
4.1T	1,5	2	2	2,5	289
4.2	2	1,5	2	2	294
4.3	1,5	1,5	1,5	1,5	289
4.3T	1	1	1,5	1	286
V 4.4	3	3,5	3,5	3	274

5 Die Zugfestigkeit wurde nach DIN 53328 bestimmt.

5. Herstellung des Fettungsmittels aus den Beispielen 4.1 bis 4.4

In einem 2-l-Kessel wurden vermischt:

- 10 230 g eines Polyisobutens mit $M_n = 1000$ g/mol und $M_w = 2000$ g/mol,
 30 g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{-OH}$
 5 g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{80}\text{-OH}$
 40 g Ölsäure
 230 g sulfitiertes oxidiertes Triolein

15

Die Mischung wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt und 470 g Wasser sowie 10 g $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{-OH}$ zugesetzt. Die entstandene Emulsion wurde anschließend durch einen Spalthomogenisator geleitet. Man erhielt eine feinteilige, stabile Emulsion.

20

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Halbfabrikaten oder Leder, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate behandelt mit

5

- a) mindestens einem Schichtsilikat und
- b) mindestens einem Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisation von

10

mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

15

mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B1) oder mindestens einem Oligomeren (B2) von verzweigtem oder unverzweigtem C₂-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₂-C₁₀-Alken erhältlich ist,

und

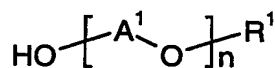
20

optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom,

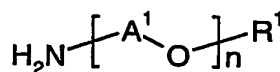
und Umsetzung mit

25

mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

30

und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkylen

R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,

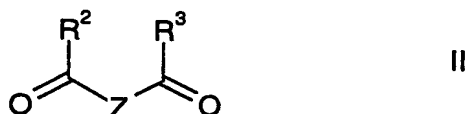
35

n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Blößen, Pickelblößen oder Halbfabrikate zusätzlich behandelt mit
- c) mindestens einer Substanz, die ausgewählt ist aus

5

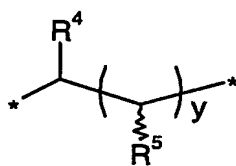
Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel II



- 10 und Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen, wobei in Formel II die Variablen wie folgt definiert sind:

- 15 R^2 , R^3 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, substituiert oder unsubstituiert, wobei jeweils zwei benachbarte Substituenten unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein können;
- oder R^2 und R^3 sind miteinander unter Bildung eines Rings verbunden,
- Z ausgewählt aus einer Einfachbindung und bivalenten organischen Gruppen, die ihrerseits ausgewählt werden aus C_1 - C_{12} -Alkyleneinheiten, substituiert oder
- 20 unsubstituiert, unsubstituiertes oder substituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C_6 - C_{14} -Arylen.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z für



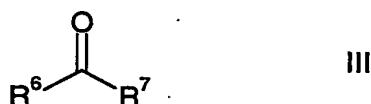
25

steht, wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- R^4 gewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, substituiert oder unsubstituiert,
- 30 y eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4;
- R^5 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C_7 - C_{13} -Aralkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, substituiert oder unsubstituiert, wobei R^4 mit benachbartem R^5 oder auch jeweils zwei benachbarte Reste R^5 miteinander unter Bildung eines Rings
- 35 verbunden sein können.

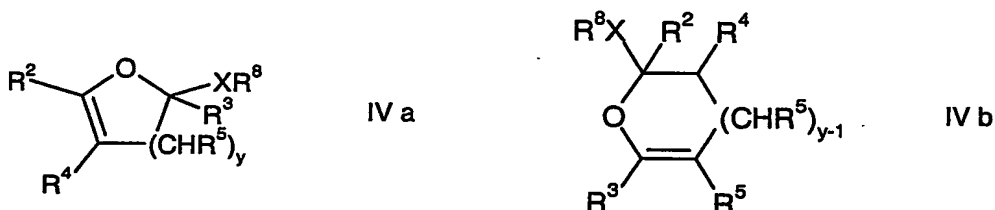
47

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass dass mindestens eine Substanz, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzt, erhältlich ist durch Umsetzung von mindestens einer Carbonylverbindung der allgemeinen Formel III,



wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

- 10 R^6, R^7 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ -Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, substituiert oder unsubstituiert, wobei R^6 und R^7 miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können,
- 15 mit mindestens einer Dicarbonylverbindung gemäß Formel II oder mit mindestens einer cyclischen Verbindung der allgemeinen Formel IV a oder IV b,



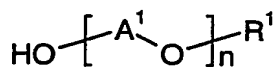
in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 20 X ausgewählt aus Sauerstoff, Schwefel und N-R^8 ,
 R^8 gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ -Aralkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, substituiert oder unsubstituiert, Formyl, $\text{CO-C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{CO-C}_3\text{-C}_{12}$ -Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, $\text{CO-C}_7\text{-C}_{13}$ -Aralkyl, $\text{CO-C}_6\text{-C}_{14}$ -Aryl, wobei R^2 und R^8 oder R^5 und R^8 unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein können und wobei für den Fall, dass X für N-R^8 steht, zwei Reste R^8 miteinander unter Bildung eines Rings verbunden sein können;

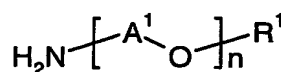
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X Sauerstoff bedeutet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel IV a R^2 bis R^5 jeweils Wasserstoff bedeuten und R^8 für Methyl steht.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem Copolymerisat (b) als vinylaromatische Verbindung (B1) Styrol gewählt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Schichtsilikat (a) ein Schichtsilikat mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser von bis zu 2 μm einsetzt.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man es im Anschluss an die Behandlung mit (a), (b) und gegebenenfalls (c) auf einen Restwassergehalt von 45 Gew.-% oder weniger trocknet.
10. Formulierung, enthaltend
- 15 (a) mindestens ein Schichtsilikat und
(b) mindestens ein Copolymerisat, das erhältlich ist durch Copolymerisation von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid (A), abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
- 20 mindestens einer vinylaromatischen Verbindung (B1) oder mindestens einem Oligomeren (B2) von verzweigtem oder unverzweigtem C_2 - C_{10} -Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C_2 - C_{10} -Alken erhältlich ist,
- 25 und optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomer (C) mit mindestens einem Heteroatom,
- 30 und Umsetzung mit mindestens einer Verbindung (D) der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

- 35 und optional Hydrolyse mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

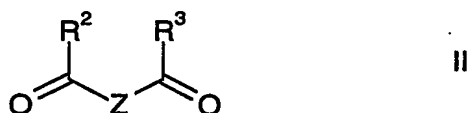
A¹ gleich oder verschieden und C₂-C₆-Alkylen

R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, linear oder verzweigt,

5 n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

11. Formulierung nach Anspruch 10, enthaltend zusätzlich
(c) mindestens eine Substanz, die ausgewählt ist aus

10 Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel II



15 und Substanzen, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzen, wobei in der allgemeinen Formel II die Variablen wie folgt definiert sind:

R², R³ gleich oder verschieden und ausgewählt aus Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert oder unsubstituiert, C₇-C₁₃-Aralkyl, C₆-C₁₄-Aryl, substituiert oder unsubstituiert, wobei jeweils zwei benachbarte Reste unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein können;

20 Z ausgewählt aus einer Einfachbindung und bivalenten organischen Gruppe, die ihrerseits ausgewählt werden aus C₁-C₁₂-Alkyleneinheiten, substituiert oder unsubstituiert, unsubstituiertes oder substituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder substituiertes C₆-C₁₄-Arylen.

25

12. Formulierungen nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei ihnen um wässrige Formulierungen handelt.

- 30 13. Formulierungen nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei ihnen um pulverförmige Formulierungen handelt.

14. Verfahren zur Herstellung von Formulierungen nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man

- 35 (a) mindestens ein Schichtsilikat und
(b) mindestens ein Copolymerisat und gegebenenfalls
(c) mindestens eine Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II oder mindestens eine Substanz, die in Gegenwart von Wasser Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel II freisetzt, miteinander mischt.

15. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Formulierungen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass man sie durch Sprühtrocknung gewinnt.
16. Halbfabrikate und Leder, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9.
17. Verwendung von Halbfabrikaten oder Leder, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln und Automobilen und Automobilteilen.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C14C3/22 C14C3/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 03, 29 March 1996 (1996-03-29) & JP 7 304999 A (SAKATA CORP), 21 November 1995 (1995-11-21) abstract	10-15
A	DE 27 32 217 A (HENKEL KGAA) 1 February 1979 (1979-02-01) page 5 - page 14 example 1	1-17
A	EP 0 891 430 A (BASF AG) 20 January 1999 (1999-01-20) cited in the application page 2, paragraph 12 - page 3, paragraph 19 page 10 - page 13; example 8	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.*** Special categories of cited documents:*****A*** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance***E*** earlier document but published on or after the international filing date***L*** document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)***O*** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means***P*** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed***T*** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention***X*** document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone***Y*** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art***&*** document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 December 2004

Date of mailing of the international search report

07/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010437

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 7304999	A	21-11-1995	JP 3587549 B2	10-11-2004
DE 2732217	A	01-02-1979	DE 2732217 A1	01-02-1979
			AR 218073 A1	15-05-1980
			AT 355706 B	25-03-1980
			AT 510078 A	15-08-1979
			AU 519847 B2	24-12-1981
			AU 3803478 A	17-01-1980
			BR 7803010 A	08-05-1979
			CA 1103408 A1	23-06-1981
			CS 207632 B2	31-08-1981
			ES 471773 A1	01-10-1979
			FR 2397459 A1	09-02-1979
			GB 1603720 A	25-11-1981
			HR 930664 B1	30-04-1996
			HU 178566 B	28-05-1982
			IN 151252 A1	19-03-1983
			IT 1097007 B	26-08-1985
			JP 1365147 C	26-02-1987
			JP 54020102 A	15-02-1979
			JP 61029400 B	07-07-1986
			NZ 187864 A	16-03-1981
			PL 208384 A1	12-03-1979
			SI 7811639 A8	29-02-1996
			SU 912048 A3	07-03-1982
			TR 19873 A	03-04-1980
			US 4272242 A	09-06-1981
			YU 163978 A1	31-10-1983
			ZA 7804029 A	25-07-1979
EP 0891430	A	20-01-1999	DE 19612986 A1	02-10-1997
			AU 736657 B2	02-08-2001
			AU 2292697 A	22-10-1997
			BR 9708491 A	03-08-1999
			DE 59700663 D1	09-12-1999
			WO 9737046 A1	09-10-1997
			EP 0891430 A1	20-01-1999
			ES 2140227 T3	16-02-2000
			JP 2000507628 T	20-06-2000
			KR 2000005161 A	25-01-2000
			PT 891430 T	28-04-2000
			TR 9801967 T2	21-12-1998
			US 6200640 B1	13-03-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C3/22 C14C3/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 03, 29. März 1996 (1996-03-29) & JP 7 304999 A (SAKATA CORP), 21. November 1995 (1995-11-21) Zusammenfassung	10-15
A	DE 27 32 217 A (HENKEL KGAA) 1. Februar 1979 (1979-02-01) Seite 5 - Seite 14 Beispiel 1	1-17
A	EP 0 891 430 A (BASF AG) 20. Januar 1999 (1999-01-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Absatz 12 - Seite 3, Absatz 19 Seite 10 - Seite 13; Beispiel 8	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/01/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Neugebauer, U

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010437

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 7304999	A	21-11-1995	JP 3587549 B2	10-11-2004
DE 2732217	A	01-02-1979	DE 2732217 A1	01-02-1979
			AR 218073 A1	15-05-1980
			AT 355706 B	25-03-1980
			AT 510078 A	15-08-1979
			AU 519847 B2	24-12-1981
			AU 3803478 A	17-01-1980
			BR 7803010 A	08-05-1979
			CA 1103408 A1	23-06-1981
			CS 207632 B2	31-08-1981
			ES 471773 A1	01-10-1979
			FR 2397459 A1	09-02-1979
			GB 1603720 A	25-11-1981
			HR 930664 B1	30-04-1996
			HU 178566 B	28-05-1982
			IN 151252 A1	19-03-1983
			IT 1097007 B	26-08-1985
			JP 1365147 C	26-02-1987
			JP 54020102 A	15-02-1979
			JP 61029400 B	07-07-1986
			NZ 187864 A	16-03-1981
			PL 208384 A1	12-03-1979
			SI 7811639 A8	29-02-1996
			SU 912048 A3	07-03-1982
			TR 19873 A	03-04-1980
			US 4272242 A	09-06-1981
			YU 163978 A1	31-10-1983
			ZA 7804029 A	25-07-1979
EP 0891430	A	20-01-1999	DE 19612986 A1	02-10-1997
			AU 736657 B2	02-08-2001
			AU 2292697 A	22-10-1997
			BR 9708491 A	03-08-1999
			DE 59700663 D1	09-12-1999
			WO 9737046 A1	09-10-1997
			EP 0891430 A1	20-01-1999
			ES 2140227 T3	16-02-2000
			JP 2000507628 T	20-06-2000
			KR 2000005161 A	25-01-2000
			PT 891430 T	28-04-2000
			TR 9801967 T2	21-12-1998
			US 6200640 B1	13-03-2001